

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-181023

(43)Date of publication of application : 23.07.1993

(51)Int.Cl.

G02B 6/00  
G02B 6/18

(21)Application number : 03-360594

(71)Applicant : NIPPON PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1991

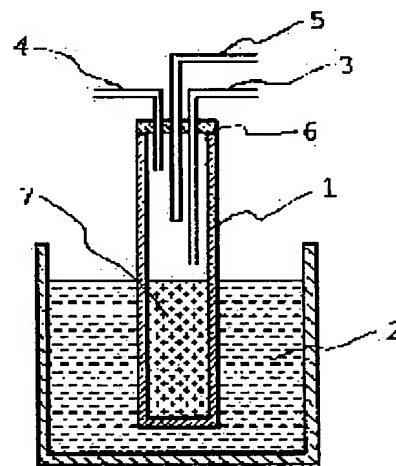
(72)Inventor : MATSUMURA YASUO  
MIYATA SHOGO  
KUSADA KIYOSHI  
TERAUCHI KAEDE

## (54) METHOD FOR PRODUCING LIGHT TRANSMISSION BODY MADE OF SYNTHETIC RESIN

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the light transmission body having excellent characteristics and a continuous refractive index distribution with good productivity by gradually supplying a specific monomer mixture liquid from the upper part of a container and subjecting the monomers to a radical copolymn. in a horizontal direction and upward from the prescribed point in the container while evaporating a part of the monomers.

**CONSTITUTION:** The liquid mixture consisting of the plural radical copolymerizable monomers having  $\geq 25^{\circ}$  C b. p. difference of the atm. pressure and  $\geq 0.005$  difference in the refractive index when the monomers are made into a homopolymer is gradually supplied from the upper part 3 of the container 1 and the monomers are polymerized from the prescribed point in the container toward the other end in the horizontal direction and upward by way of a gelatinized state. The monomers are partly evaporated from the monomer liquid surface at the time of progressing this radical copolymn. so that the polymer has the ratio contg. the monomers of the low b. p. continuously decreasing from the prescribed point toward the other end in the horizontal direction in the compsn. distribution in the polymer and has the refractive index distribution gradient continuous in the horizontal direction where the compsn. uniform in the vertical direction is exhibited.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-181023

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 2 B 6/00  
6/18

識別記号

3 6 6

庁内整理番号

7036-2K  
7036-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-360594

(22)出願日 平成3年(1991)12月27日

(71)出願人 000231682

日本石油化学株式会社  
東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72)発明者 松村 泰男

神奈川県横浜市泉区上飯田4663-1-205

(72)発明者 宮田 省吾

神奈川県横浜市鶴見区栄町通3-32-1

(72)発明者 草田 皖司

神奈川県横須賀市佐野町3-27

(72)発明者 寺内 かえで

神奈川県川崎市幸区小向仲野町8-3-103

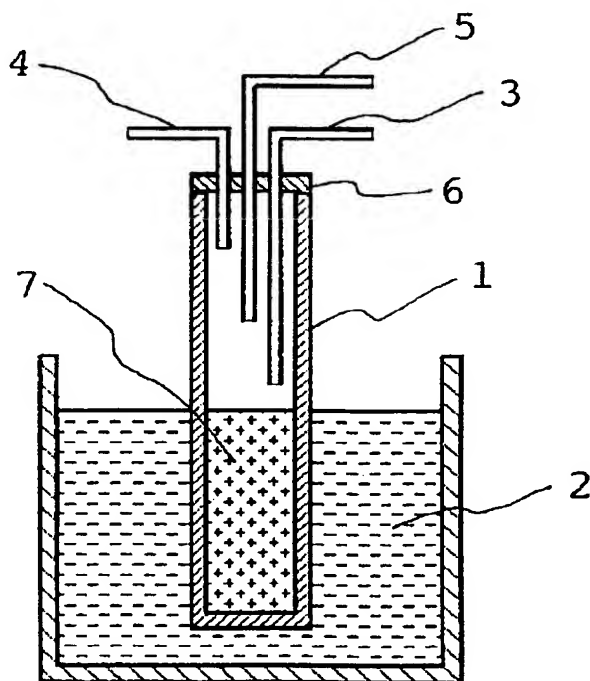
(74)代理人 弁理士 前島 肇

(54)【発明の名称】 合成樹脂光伝送体を製造する方法

(57)【要約】

【目的】 従来の重合反応による屈折率分布型合成樹脂光伝送体の製造方法の欠点を改良し、かつ重合状態に関する新たな知見に基づき、優れた特性の連続した屈折率分布を有する光伝送体がきわめて生産性よく得られる製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 大気圧下の沸点差が25℃以上であり、かつホモ重合体としたときの屈折率の差が0.005以上である複数のラジカル共重合性モノマーからなる混合液を容器の上部から徐々に供給し、モノマー液面からモノマーの一部を揮散させながら、容器内の所定の箇所から水平方向および上方に向かってモノマーをラジカル共重合させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧下における沸点差が25℃以上であり、かつホモ重合体としたときの屈折率の差が0.005以上である複数のラジカル共重合性モノマーからなる混合液を容器の上部から徐々に供給し、該モノマーが容器内の所定の箇所からゲル化状態を経過して水平方向の他端および上方に向かって重合することによりラジカル共重合を進行させるに際し、モノマー液面からモノマーの一部を揮散させることにより、得られた重合体中のモノマー組成分布において低沸点のモノマーを含む割合が前記所定の箇所から水平方向の他端に向かって連続的に減少し、鉛直方向には均一な組成を示す水平方向に連続した屈折率勾配を有する合成樹脂光伝送体を製造する方法。

【請求項2】 容器内を減圧にし、または容器内に不活性ガスを導入して蒸発モノマーを同伴除去することにより前記モノマーの揮散を促進する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記容器が透明重合体からなることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】 重合反応を容器壁面から容器内へ、かつモノマーの供給に従って鉛直上方へ進行させることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記ラジカル共重合性モノマーからなる混合液が少なくともメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸ベンジルを含む請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記モノマー液面のレベルをラジカル発生エネルギーを与える箇所の付近で一定に保ち、かつ該液面レベルとモノマー供給ノズル、不活性ガスノズルおよび排気口との位置をそれぞれ一定に保つことを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、屈折率が一定方向に沿って連続的に変化する任意の屈折率分布を持つ合成樹脂光伝送体を製造する方法に関するものである。更に詳しくは、容器内にモノマー混合液を上部から徐々に供給しながら、混合液表面におけるゲル濃度と複数のモノマーの揮散し易さの違いを利用して重合反応を進行させ、これにより一定方向に屈折率が連続的に変化する屈折率分布を持つ光学レンズあるいは光ファイバーなどに使用される合成樹脂光伝送体を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 レンズ、ファイバーなどの光を伝送する光伝送体には、伝播する光のモードに関し、単一モード（シングルモード）型と多モード（マルチモード）型の二種がある。多モード型の中でも屈折率が一定方向に連続的に変化する屈折率分布を持つグレーデッドインデックス型光伝送体は、凸レンズ作用を持つ棒状レンズ、凹レンズ作用を持つ棒状レンズ、広帯域の光伝送ファイ

バーとして広く利用されている。なかでも、透明合成樹脂製の光伝送体は、石英製の光伝送体に比べて軽量、経済性、取扱い易さ、耐衝撃特性、柔軟性等に優れ近年その用途を広げてきている。

【0003】 ここで特定容器内の重合反応による合成樹脂製の屈折率分布型光伝送体の製造方法としては、従来以下の方法が提案されている。すなわち特公昭52-5857号公報では、あらかじめ製造した三次元の網目構造を有する特定の重合反応進行過程にある透明固体物体に、異なる屈折率を有する重合体を形成するモノマーを拡散移動させた後、全体の重合反応を終結させて屈折率分布型光伝送体を得る方法を提案している。しかしながら、この方法においては、あらかじめ製造する透明固体物体の形状保持のため、透明固体物体を多官能のラジカル重合性モノマーを用いて三次元の網目構造にする必要がある。このため、あらかじめ別途に製造するという製造の手間がかかるほかに、製造された重合体は三次元の網目構造を有するものとなり、熱可塑性が小さくなって延伸加工などの後加工が難しいという問題がある。すなわち、実用性のある合成樹脂光伝送ファイバーは、その製造過程において延伸処理を施し繊維としての腰の強さと引張強度が与えられていることが好ましいが、上記方法によって得られる光伝送体は、本質的に三次元網目構造を有するために延伸をすることが困難である。

【0004】 特公昭54-30301号公報および特開昭61-130904号公報では、2種のモノマーのモノマー反応性比の相違に着目し、これを利用した屈折率勾配を有する光伝送体の製造方法を提案している。しかしいずれの方法においても、必ずしも良好な屈折率分布を有するものではなく、更に重合による体積収縮により空洞ができ易いため、工業的生産に適する大きな形状では全体が均一なポリマーを得ることが難しい。また後者の方法では、アクリル樹脂透明重合管を用いた場合、同重合管のモノマー浸漬部分であってラジカル発生エネルギーの与えられていない箇所あるいは同重合管のモノマー蒸気に接している部分等の非重合部分では、モノマーによるアクリル樹脂の溶解が起こり、重合管に厚みの異なる部分が生じて均一なポリマーを得ることができない。極端な場合にはパイプが溶解して切断したり穴があくことがある。

【0005】 特開昭61-170705号公報においては、細長い成形管にモノマー混合液を順次供給する方法が述べられているが、やはり必ずしも良好な屈折率分布を有するものでもない。また合成樹脂成形管を用いると、液面上部の合成樹脂がモノマー蒸気により溶解するため成形管の肉厚が薄くなったり、極端な場合には成形管が溶解切断したりして鉛直方向に均一な重合体とはならない。

【0006】 ここで、本発明者らは、ラジカル重合性モノマーから共重合樹脂が生成する過程を深く考察した。

すなわち、モノマーが重合するに従いモノマー液の粘度が上昇しゲル状態になると、成長ポリマーラジカルはその分子量が大であるために同ゲル中の拡散が困難になる。このような場合、ラジカル反応における停止反応としての成長ポリマーラジカル同士の2分子反応は進行し難く、その結果重合速度が増大する。上記のような現象は、いわゆるゲル効果としてラジカル重合において認められているものである。そして、ラジカル重合を容器内の任意の箇所からこのゲル効果を奏するように行くと、重合は他端に向かって順次進行する。

【0007】ここで、本発明者らは複数、例えば2種の異なるモノマーがゲル中のポリマー成長ラジカルに結合する過程について更に考察を進めた。すなわち、例えば円筒状容器を用い重合を容器壁から容器内部へと進行させる場合には、混合液表面の容器壁に近い部分ではポリマー含有量のより高いゲルが生成し、混合液表面の中央へ向かってポリマー含有量が低くなる。一般に、揮発性物質を含むポリマー溶液では、ポリマー含有量が高いほど溶液表面から揮発性物質は揮散し難くなる傾向がある。すなわち、ポリマー含有量の高い容器壁周辺では、ポリマー含有量の低い容器中央部と比べて揮散量が少なくなる。一般に、2種の重合性モノマーからなる溶液の表面からモノマーを揮散させると、揮散するモノマー量の比は溶液を構成するモノマー濃度の比とは異なり、より低い沸点を持つモノマーがより多く揮散する。従って、単位時間あたりの揮発物質量の少ない容器壁近傍では低沸点モノマーの減少量と高沸点モノマーの減少量の差が単位時間あたりの揮発物質量の多い中央部に比べて少ないことになる。すなわち、選ばれた2種のモノマー間でより低い沸点を持つモノマーがより低い屈折率を持つ場合は、容器壁から中央部に向けて屈折率が高くなる凸型分布を示すことになり、一方より低い沸点を持つモノマーがより高い屈折率を持つ場合は逆に凹型分布となる。

【0008】更に、例えば容器壁がモノマー可溶性のポリマーにより構成される場合には、溶解した容器壁ポリマーを含むゲルは重力方向に沈降する性質がある。しかしこの沈降が起こると、得られたポリマーロッドは不均一構造となり易い。沈降を防止するには、溶解した容器壁ポリマーを含むゲルの下方部分において、実質的に重合が完結し未反応モノマーが存在しないかあるいは少量になっていればよい。ここで、モノマーを上部から徐々に供給し、供給したモノマーの量だけ重合が起こるように調節して、モノマー供給速度に合わせて重合を進行させたところ、未反応モノマー部分の体積が一定に保たれてゲルの沈降を防ぐことができ、これによりポリマーを鉛直上方へ均一に成長させることが可能となった。すなわち、反応器液面付近でのみ、常に新鮮なモノマーが徐々に供給され、ここで揮散モノマー比率と揮散量の差を利用して屈折率分布が形成され、その結果、重合体はモ

ノマー供給速度に従って鉛直上方に成長し、鉛直方向に均一でかつ水平方向に連続した屈折率勾配を有する重合体が得られることを見いだした。

【0009】前記特開昭61-170705号公報においては、細長い成形管下部から重合を進行させているのでモノマーの揮散が不十分であり、必ずしも良好な屈折率分布を有するものが得られてはいない。本発明者らは上記の知見に基づき、新たな共重合方法に従った合成樹脂光伝送体の製造方法を発明するに至った。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の点に鑑み、従来の重合反応による屈折率分布型合成樹脂光伝送体の製造方法の欠点を改良し、かつ重合状態に関する新たな知見に基づき、優れた特性の連続した屈折率分布を有する光伝送体がきわめて生産性よく得られる製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の第一は、大気圧下における沸点差が25℃以上であり、かつホモ重合体としたときの屈折率の差が0.005以上である複数のラジカル共重合性モノマーからなる混合液を容器の上部から徐々に供給し、該モノマーが容器内の所定の箇所からゲル化状態を経過して水平方向の他端および上方に向かって重合することによりラジカル共重合を進行させるに際し、モノマー液面からモノマーの一部を揮散させることにより、得られた重合体中のモノマー組成分布において低沸点のモノマーを含む割合が前記所定の箇所から水平方向の他端に向かって連続的に減少し、鉛直方向には均一な組成を示す水平方向に連続した屈折率勾配を有する合成樹脂光伝送体を製造する方法を提供する。本発明の第二は、上記第一の発明の方法において、容器内を減圧し、または容器内に不活性ガスを導入して蒸発モノマーを同伴除去することによりモノマーの揮散を促進する方法を提供するものである。

【0012】以下、本発明を更に説明する。本発明は、任意の形状、例えば柱状、角状、球状、好ましくは柱状、更に好ましくは円筒状の形状を有する容器内に、複数のモノマーからなる混合液を上部から徐々に供給し、容器内壁部などの任意の一端から例えば内部に向かって、順次ゲル効果を利用してラジカル共重合反応を進行させ、同時に鉛直上方に向かって重合体を成長させる。容器寸法は特に限定されず、任意の寸法のものを採用することができる。例えば円筒状の容器を用いる場合には、その内径は1～70mmの範囲が適当である。また、円筒状容器の中心軸に透明合成樹脂ロッドが設けられた構成の円筒管でもよい。容器を構成する材料としては、石英、ガラスのほか、アクリル樹脂あるいはポリスチレン等の合成樹脂も使用することができる。重合開始の早期に容器内壁にゲルを定着させることによりゲル効果が十分に得られるが、このためには、重合させるべ

きモノマーとの親和性が大きい材質からなる容器を使うことが好ましい。、例えば、ゲル相内へより拡散し易いモノマーと同一か、または同モノマーとの親和性が大きいモノマーから誘導される重合体により構成される容器を使用することが特に好ましい。

【0013】重合に際しては溶媒を使用することもできるが、その場合には溶媒の沸点によって屈折率勾配の付与が困難となり、かつ重合後の溶媒除去工程が必要となり、更に溶媒除去による弊害も発生するため、通常は溶媒を用いずモノマーそれ自体を溶媒として重合するのがよい。

【0014】まず、例えば容器壁側から適宜の公知の方法により熱、紫外線などのラジカル重合が開始するに必要なラジカルを発生するためのエネルギーを局部的に与え、モノマー混合液の容器内壁に接する部分に温度の高い、または、紫外線強度の大きい部分を発生させ、これにより同部分にラジカルを高濃度に生成させ重合反応を優先的に進行させる。具体的には、容器外面から適宜の光線源あるいは加熱源により光照射または加熱を行う。回転軸を有する円筒状あるいは球状の容器の場合には、容器を対称軸のまわりに1000rpm以下の回転数で回転させることができる。しかし、モノマーのゲル化状態が破壊あるいは攪乱されるような回転あるいは攪拌などの機械的運動を容器に対して与えることは好ましくない。

【0015】ラジカル重合のための紫外線の波長、加熱温度などは、採用するモノマーの種類により任意に選択できる。例えば、加熱温度範囲としては室温から150℃の温度範囲が例示される。いずれの場合にもベンゾイルパーオキサイド(BPO)などの公知のラジカル重合開始剤あるいは光重合増感剤の任意の量を必要に応じて混合する。光重合と熱重合とを併用することもできる。

【0016】ラジカル重合反応が進行しモノマー混合液の粘度が増加して、ゲル化状態が発現すると、そのゲル中に存在するポリマー成長ラジカルは同ゲル中を拡散し難くなり、重合反応の停止反応が起こる確率は小さくなる。この結果、ゲル部分における重合速度は増大する。ゲル中のラジカル成長末端は、ゲル内部の未反応モノマーと更に結合して重合が進行し最終的な樹脂となると共に、ゲルはその重合した樹脂前面の重合進行方向に向かって順次生成し重合して行く。このようにしてゲル効果を利用しながら、円筒状容器内の壁側から順次円筒状容器の内部に向かって重合反応を進行させることが可能となる。加熱あるいは光照射を行い易いように、重合は通常容器の壁面から開始する。

【0017】ここでゲルとは、その中ではポリマー成長ラジカルが実質的に拡散し難い程度にまで粘度が上昇したオリゴマーまたは重合体をいう。このオリゴマーまたは重合体は、モノマー混合物中の複数のモノマーのいずれか一つ、または複数からなるものでもよい。なお、

重合速度をあまり速くすると、明瞭なゲル化状態を発現することなく重合が完了するので好ましくない。

【0018】本発明においては、モノマー液を容器内の上部から徐々に供給し、モノマーの一部を揮散させながら、容器内の任意の箇所からゲル化状態を経過して水平方向の他端まで、およびモノマーの供給速度に従って鉛直上方に順次モノマーをラジカル重合させるさせることが肝要である。モノマー混合液は、液面近傍でゲルが形成できるように供給しなければならない。特に供給方法に制限はないが、上部より一定速度で連続的に供給してもよいし、均一あるいは不均一の時間間隔で少量ずつ供給してもよいが、前者の方法がより好ましい。また、モノマー混合液を供給するに当っては、液面近傍のゲル化状態を破壊あるいは攪乱してはならない。例えば、ノズルを使って供給する場合には、重合の間はノズルを液面近くの一定の位置に保つことが好ましく、一定であるならば液面に触れていてもよい。

【0019】モノマーの供給速度は、重合速度およびモノマーの重合による体積減少により重合体中に生ずる気泡の量と関連があり、例えば円筒状容器にモノマーを徐々に供給している間は、未反応モノマーを多量に含む部分の体積の変動ができるだけ少なくなるようにすることが望ましい。すなわち、モノマーの供給速度が重合速度より速すぎれば、未反応モノマーを多量に含む低粘度の部分がモノマー供給量と共に増大し、そこでは例えば容器壁が透明重合体の場合、容器重合体を溶解してゲルの沈降が起こり、不均一な屈折率分布が生成し易くなる。また、未重合部分が長い円柱状となるため、重合による体積収縮により気泡が発生し易くなり好ましくない。反対に、モノマーの供給速度が重合速度より遅すぎれば、モノマーの揮散が激しい未反応モノマーを多量に含む部分が減少して、揮散速度差を利用した本発明の効果が発揮されず、容器内の任意の箇所から容器他端へ向かって連続した屈折率勾配を有する重合体が得られない。従って、モノマー供給速度と重合速度とを実質的に同調させることが必要である。すなわち実質的に重合が完了した量と同量のモノマーを容器内部へ供給すればよい。各種重合条件下における重合速度は、あらかじめ測定しておくことができる。具体的には、適宜の公知の方法、例えば熱、紫外線などによりラジカル重合の開始に必要なラジカルを発生するためのエネルギーを容器壁側から局部的に与える帯域内に、モノマー液面レベルを常時存在するようにすればよい。ただし、モノマー供給速度とモノマー重合速度とが実質的に同調する限り、液面レベルを光照射域または加熱域の付近で一定に保つ必要はない。

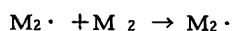
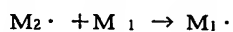
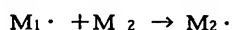
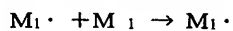
【0020】モノマーの揮散方法としては、単に重合条件下における蒸気圧の分圧に相当するモノマー蒸気を混合液表面から揮散させればよい。しかしながら、本発明のようにモノマー混合液を徐々に容器内部へ供給する場

合、特にその初期には容器底部に液面が存在することになり、このようなときにはモノマー混合液の液面近傍に揮散モノマー（モノマー蒸気）が滞留し易く、實際上自然に揮散させるだけでは不十分である。そこで、例えば、液面表面に窒素あるいはアルゴン等のラジカル重合に悪影響を与えない不活性ガスを容器内に導入し、液面を通過させることにより同不活性ガスにモノマー蒸気を同伴させてガスと共にモノマーを強制的に排気する方法、あるいは液面上部を僅かに減圧にして強制的に揮散させる方法など、強制的に揮散を促進する方法を採用することが好ましい。いずれにしても、液表面の揮散が激しすぎて液が沸騰状態になり、モノマーのゲル化状態を破壊あるいは攪乱することがないように方法であればどのような揮散方法でも採用できる。従って、不活性ガスに同伴させる場合のガスの導入量あるいは減圧下に強制排気する場合の減圧度は、具体的にはこのような観点から任意に選択される。

【0021】また、揮散するモノマー量の経時変動があると鉛直方向に均一な重合体を得ることができない。そこで重合の間、モノマー液面をラジカル発生エネルギーを与える場所の近傍で一定に保ち、少なくとも液面温度および液面でのポリマー濃度勾配を一定に保つ必要がある。不活性ガスとの同伴によるモノマー揮散方法を用いる場合には、不活性ガスのノズルと液面の位置を一定に保ち、かつ不活性ガス流量と排気量も一定に保つ必要がある。不活性ガスの流量は液面の形状あるいは面積にもより異なるが、例えば内径20mmの円筒なら10～2000cc/min程度でよく、好ましくは50～500cc/minである。内径を変更するときは、容積比で比例的に増減すればよい。流量が少なすぎると屈折率分布の達成が不十分となる。また流量が多すぎる場合には、液面の揺動などが生じるのでいずれも好ましくない。なお、減圧によるモノマー揮散方法を用いる場合にも、同様の理由により減圧度を一定に保つ必要があり、その範囲は10～1000mmHg、好ましくは100～500mmHgの範囲から選択される。

【0022】通常は、容器内に不活性ガスを導入するための不活性ガス導入口（不活性ガス供給ノズル）とモノマー蒸気および不活性ガスを強制的に排気するための排気口とを、モノマー液面から所定の距離を保持して設けることが適当である。強制的に排気するための排気手段は、特に限定されず任意の手段を採用することができる。通常は、真空ポンプなどの排気手段が採用できる。

【0023】本発明に用いるモノマーとしては、あらかじめ別途に重合した各モノマーのホモ重合体について測



反応速度 :  $k_{11} [M_1 \cdot] [M_1]$

反応速度 :  $k_{12} [M_1 \cdot] [M_2]$

反応速度 :  $k_{21} [M_2 \cdot] [M_1]$

反応速度 :  $k_{22} [M_2 \cdot] [M_2]$

ここで、 $[M_1 \cdot]$ 、 $[M_2 \cdot]$ 、 $[M_1]$ 、 $[M_2]$  は、それぞれ 50 ポリマー成長ラジカル $M_1 \cdot$ 、ポリマー成長ラジカル $M_2 \cdot$

定した屈折率が相違することが必要である。すなわち、モノマーをホモ重合体とした場合の屈折率の差が少なくとも0.005であるモノマーを選択する。このようなモノマーを用いることにより、得られる重合体中のモノマー組成比においてゲル内未反応モノマー濃度と混合液モノマー濃度との比がより高い方のモノマーを含む割合が容器水平方向に連続した勾配を有することとなり、屈折率勾配を有する合成樹脂光伝送体が得られる。ホモ重合体の屈折率の差が0.005よりも小さいモノマー混合物を用いると、たとえ得られた重合体のモノマー組成比が勾配を有したとしても肝心の屈折率が勾配を有することにはならない。

【0024】なお、本発明において用いるラジカル重合性モノマーは、ラジカル重合活性のある官能基、例えばアリル基、アクリル基、メタクリル基およびビニル基のような二重結合を1個有する一官能性モノマーであって、三次元構造の網目状重合体を形成し得る多官能性のモノマーは含まれない。ただし、本発明の目的の範囲内でこれら多官能性モノマーを少量混合して用いることは差し支えない。

【0025】例えば円柱状の容器を用いた場合に、中心部と周辺部の屈折率差を大きくしたいときは、2種のモノマーの沸点差と屈折率差が大きければ大きいほどよいが、大気圧下での沸点差は25℃以上であることが必要である。沸点差が25℃以上あれば容器内の液表面で揮散するモノマー比は供給モノマー比より低沸点モノマーを含む割合が多くなり、容器壁中心部では周辺部よりモノマー揮散量が多くなるため供給モノマー比からより離れることになり、中心部ほど低沸点モノマーに由来するポリマーの含有率が低下する。そのため、低沸点モノマーがより小さい屈折率を持つ場合には、周辺部ほど屈折率の低い凸型の分布が生じる。低沸点モノマーがより大きい屈折率を持つ場合は逆に凹型分布となる。沸点差が25℃未満の場合には、供給モノマー比と揮散するモノマー比が優位な差を示さず、円柱周辺部と中心部でのモノマー揮散量および屈折率に差が生じない。より好ましくは沸点差50℃以上であり、この場合には中心部と周辺部の屈折率差は更に大きくなり好ましい光伝送体が得られる。

【0026】更に本発明の好ましい条件として、本発明の各モノマーの反応性比 $r$ は0.2以上、より好ましくは0.5以上である。ここで、モノマー反応性比 $r_1$ 、 $r_2$ は、それぞれ下記の式で表わされる任意のモノマー2種（ $M_1$ 、 $M_2$ ）の共重合反応における重合速度係数の比 $k_{11}/k_{12}$  および $k_{22}/k_{21}$ を示す。

2、モノマーM<sub>1</sub>、モノマーM<sub>2</sub>の濃度を示す。モノマーが2種類の場合には、上記のようにモノマー反応性比は $r_1$ 、 $r_2$ の2種であるが、例えば3種類に増えるとこれは6種となる。3種のモノマーの場合でも好ましくは6種の反応性比のいずれもが0.2以上、更に好ましくは0.5以上である。

【0027】本発明に使用されるモノマーは、本発明に規定される条件を満たしていればそのほかに制限はなく、透明なポリマーを与え、均一に共重合するものであれば、どのような組み合わせでも使用することができる。具体的なモノマーとしては、塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、バラクロロスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フェニル酢酸ビニル、安息香酸ビニル、フッ化ビニル、ビニルナフタレン、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸ナフチル、メタクリル酸ナフチル、アクリル酸アダマンチル、メタクリル酸アダマンチル、アクリル酸パーフルオロアルキル、メタクリル酸パーフルオロアルキル等が挙げられる。これらの中でもスチレンのほかアクリレート系またはメタクリレート系モノマー、例えばアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸アダマンチル、メタクリル酸アダマンチル、アクリル酸パーフルオロアルキル、メタクリル酸パーフルオロアルキルが特に好ましい。

【0028】特に、モノマーの組み合わせの例としては、スチレン・メタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル・メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル・メタクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル、メタクリル酸メチル・メタクリル酸1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル等を挙げることができる。更に、これらの中でも、メタクリル酸メチルとメタクリル酸ベンジルとの組み合わせは、モノマーの入手のし易さ、得られる光伝送体の透明度、同じく得られた重合体の延伸性などの点から特に好ましい。後記の実施例において説明するように、メタクリル酸メチルとメタクリル酸ベンジルとの混合液を円筒状容器中で容器壁から重合させると、メタクリル酸ベンジルが中央部、メタクリル酸メチルが内壁側に高濃度に分配された樹脂となり、中央部の屈折率が内壁部の屈折率に比べて大きい凸型の光伝送体が得られることになる。

【0029】なお、説明を容易にするため2種のモノマーを例に取り説明してきたが、本発明に規定される条件

を満たしていれば、2種に限らず任意の数のモノマーの混合物であることもできる。3種以上のモノマーの混合物であるときは、それぞれのモノマー間において前記諸条件を満たすことが必要である。また、製造された重合体の透明性を阻害しない限り、ラジカル重合開始剤のほか任意の添加剤、例えば酸化防止剤などを含むことができる。

【0030】重合の結果、例えば円筒状容器内において重合させた場合には、半径方向に屈折率勾配を有する透明ロッド状樹脂が得られる。これは、そのままあるいは適宜の加工を施し光伝送体として使用することができる。例えば、得られたロッドを公知の方法により適宜の延伸倍率で延伸し、たとえば繊維状として合成樹脂製の光伝送用光ファイバーとすることができる。

【0031】中心部が高屈折率の、上に凸である屈折率分布を有する円柱状の伝送体は、凸レンズ作用を有する棒状レンズ、光通信用光ファイバーなどに、また中心部が低屈折率の、下に凹である屈折率分布を有する円柱状の伝送体は、凹レンズ作用を有する棒状レンズなどの光伝送体に使用できる。矩形の容器中で反応させると、凸レンズ作用または凹レンズ作用を有する板状レンズが製造される。

#### 【0032】

【実施例】実施例により本発明を更に説明する。

<実施例1>水平に保持したガラス管内にメタクリル酸メチルを入れ、両端をシールした後回転数1000rpmで回転させながら常法に従い熱重合を行い、外径20mm、内径15mmの分子量10万のポリメタクリル酸メチルからなる重合管を得た。外側のガラス管を壊してこれを除いた後、図1に示すように、得られた重合管の片側を封じて反応器1として熱媒2の中に垂直に保持し、反応器1内にモノマー供給ノズル3、不活性ガス供給ノズル4および排気口5をそれぞれ設けた。連鎖移動剤としてn-ブチルメルカプタンを0.15重量%および重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド(BPO)を0.50重量%加えたメタクリル酸メチルとメタクリル酸ベンジルの混合液(仕込重量比20:1)を、10時間を費やして徐々に一定流量でノズルを通して上部より仕込みながら70℃で重合を行った。重合の間、モノマー供給ノズル3、排気口5および不活性ガス供給ノズル4のノズル先端を、常に液面からそれぞれ0.5cm、5.0cmおよび10.0cmの高さになるよう保持した。モノマーの供給を終了した後、70℃で20時間大気下で熱重合させ、長さ30cmの気泡を全く含まない円柱状重合体を得た。なお、重合の間、窒素を上記不活性ガス供給ノズル4から150ml/minの流量で供給した。重合後、成形体の減圧熱処理として0.2mmHgに減圧し、20時間、100℃に保持した。生成した重合体中の残存モノマーの含有量を測定したところ、その量は0.65重量%以下であった。重合管内部の重合体と重合管とは



一体となっていたので、これを一体のまま両端をカットし、250℃に設定された円筒型加熱筒内で間接加熱を行いながら熱延伸することにより直径1.0mmの光ファイバーを得た。得られた光ファイバーについて横方向干渉法により半径方向の屈折率分布を測定したところ、ほぼ全長にわたって一様に図2に示す分布を有していた。図2において、縦軸は最も高い屈折率と特定の距離における屈折率との差( $\Delta n$ )を示す。

【0033】<実施例2、3>メタクリル酸ベンジルの代わりにスチレン(実施例2)またはフェニル酢酸ビニル(実施例3)を用いて、仕込重量比20:1で実施例1と同様な操作を行ない、いずれも図2と同様に凸型屈折率分布を有する、気泡のない軸方向に均一な光ファイバーを得た。

【0034】<比較例1>(モノマーの沸点差が25℃以下の場合)

片側を封じ垂直に保持されているガラス管内に、窒素を吹き込みながら、連鎖移動剤としてn-ブチルメルカプタンを0.15重量%および重合開始剤としてベンゾイルパーオキシaid(BPO)を0.50重量%加えたメタクリル酸イソプロピルとスチレンの混合液(仕込重量比20:1)を、10時間を費やして徐々に一定流量でノズルを通して上部から仕込みながら70℃で重合を行った。重合の間、ノズル先端は常に液面と同じ高さになるようにした。モノマーの供給を終了した後、70℃で20時間大気下で熱重合させ、長さ30cmの気泡を全く含まない円柱状重合体7を得た。重合後ガラス管を外し、減圧熱処理として0.2mmHgに減圧し、20時間、100℃に保持した。生成した重合体中の残存モノマーの含有量を測定したところ、その量は0.65重量%以下であった。次にこれの両端をカットし、230℃に設定された円筒型加熱筒内で間接加熱を行いながら熱延伸することにより直径0.6mmの光ファイバーを得た。得られた光ファイバーについて横方向干渉法により半径方向の屈折率分布を測定したところ、中心部と周辺部の屈折率差はほとんどなかった。

【0035】<比較例2>(モノマーを一度に供給した

場合)

実施例1と同様にして重合したポリメタクリル酸メチル製の重合管に、実施例1と同様の開始剤、連鎖移動剤およびモノマー溶液を含む混合物を、最初に全量充填して70℃で反応を開始したが、2時間後に激しく気泡が発生したため製造を中止した。

【0036】<比較例3>(モノマーを揮散させない場合)

実施例2において、重合時に窒素の供給をしなかったところ、重合の途中で重合管がモノマー液面から数cm上の部分で徐々に溶け出し、やがてパイプが溶解切断したため製造を中止した。実施例1において、重合時に窒素の供給をしなかったところ、重合の途中で重合管がモノマー液面から数cm上の部分で徐々に溶け出し、やがて溶解切断したため中止した。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、従来の方法を大きく改善して、良好なグレーデッドインデックス(GI)型の屈折率勾配をもつ光伝送体、例えば光ファイバーあるいは光学レンズを容易に得ることができる。また、熱可塑性の樹脂からなるので、後加工として延伸加工が可能であるために、所望の形状のファイバーを容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

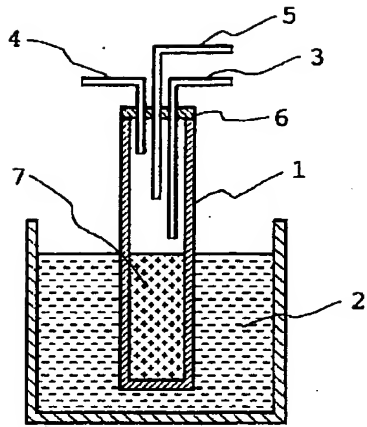
【図1】実施例1で用いた反応容器の略示縦断面図である。

【図2】実施例1で得られた光ファイバーの半径方向における屈折率分布を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 反応管
- 2 熱媒
- 3 モノマー供給ノズル
- 4 不活性ガス供給ノズル
- 5 排気口
- 6 ガスシール部
- 7 円柱状重合体

【図1】



【図2】

